

Estudio de la acuatermolisis catalítica en procesos de upgrading de crudos pesados como método complementario en el recobro térmico de hidrocarburos

Jorge Anderson Arboleda Lamus *, Ángel Mauricio Castillo Cubillos; Samuel Fernando Muñoz Navarro

Grupo de Investigación Recobro Mejorado. Universidad Industrial de Santander (UIS), Bucaramanga, Colombia.

*E-mail: zone.ander@gmail.com

Resumen

La densidad y viscosidad es la propiedad que diferencia el petróleo liviano del pesado y extrapesado; el petróleo pesado y extrapesado contiene más constituyentes indefinidos químicamente (resinas y asfaltenos) que uno que tenga más constituyentes puros (saturados y aromáticos). En la inyección de vapor se reduce la viscosidad en un 97%; además, la implementación de vapor de agua también cambia la composición debido a reacciones químicas entre el vapor de agua, los compuestos orgánicos del petróleo, los minerales y catalizadores, logrando un cambio de la estructura molecular del petróleo, este proceso es definido como acuatermolisis catalítica. Las reacciones de acuatermolisis catalítica son: pirolisis, hidrolisis, reacción de gas al agua (W.G.S. por sus siglas en inglés), hidrodesulfuración (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN) e hidrodesoxigenación (HDO). El uso de catalizadores metálicos y donadores de hidrógeno presentan un efecto sinérgico, además que los compuestos que reaccionan con el vapor de agua son las resinas y los asfaltenos. A escala de laboratorio se logra reducir el 90%. A escala de campo, se han realizado pilotos en la cuenca de Liaohe, China, donde se utilizó como complemento a la tecnología de inyección cíclica de vapor, mostrando reducciones en la viscosidad del 80%.

Palabras clave: Acuatermolisis, Catalizadores, Vapor, Viscosidad, Saturados, Aromáticos, Resinas, Asfaltenos.

Study of catalytic aquathermolysis in processes of upgrading of heavy petroleum as a complementary method in the hydrocarbons thermal recovery

Abstract

Density and viscosity are the properties which differentiates light oil of the heavy and extra-heavy oil; heavy-extra-heavy oil contains more indefinite chemical elements such as resins and asphaltene whose have more pure components (saturated and aromatic). In the steam injection, the viscosity is reduced at 97%, in addition, the implementation of steam also changes the composition of the mixture due to chemical reactions between the water steam, organic petroleum compounds, minerals and catalysts, reaching a switch in the molecular structure of petroleum; this process is defined as catalytic aquathermolysis. The reactions of catalytic aquathermolysis are: pyrolysis, hydrolysis, Water Gas Shift, hydrodesulphurization (HDS), hydrodesnitrogenation (HDN) and hydrodeoxygenation (HDO). The use of metal catalysts and hydrogen donors have a synergistic effect, in addition, the compounds that react with water steam are resins and asphaltene. On a macro scale, it is reduced by 90%. At the field scale, pilots were implemented in the Liaohe basin, China, where it was used as a complement to the cyclic steam injection technology, showing reductions in viscosity of 80% and relevant changes in the composition of the oil.

Keywords: Aquathermolysis, Catalytic, Steam, Viscosity, Saturated, Aromatics, Asphaltene.

Cita: Arboleda, J. A., Castillo, A. M. y Muñoz, S. F. (2018). Estudio de la acuatermolisis catalítica en procesos de upgrading de crudos pesados como método complementario en el recobro térmico de hidrocarburos. *Revista Fuentes: El reventón energético*, vol 16(1), 57-69.



Introducción

La disminución de las reservas de petróleo convencional a nivel mundial incentiva a las compañías petroleras a invertir en los yacimientos de crudos pesados y extrapesados. Dos factores son importantes para el auge de la explotación de este tipo petróleo: actualmente existen varias técnicas que permiten su recuperación y

la disponibilidad de estos recursos. El total de recursos de petróleo mundial se aproxima de 9 a 13 trillones de barriles, de los cuales el 70% corresponde a petróleo no convencional: 30% arenas petrolíferas y bitumen (<8 °API), 25% de petróleo extrapesado (<10 °API) y petróleo pesado (<20 API) (Alboudwarej, Felix & Taylor, 2006).

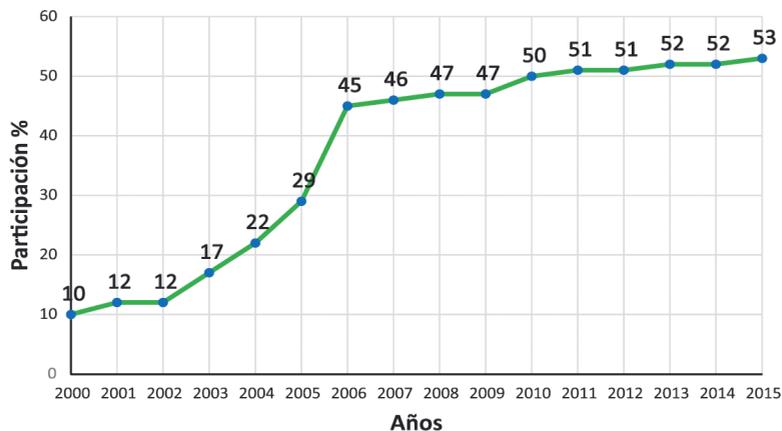


Figura 1. Participación de petróleo pesado y extrapesado en producción de Colombia. Fuente: Molina (2015).

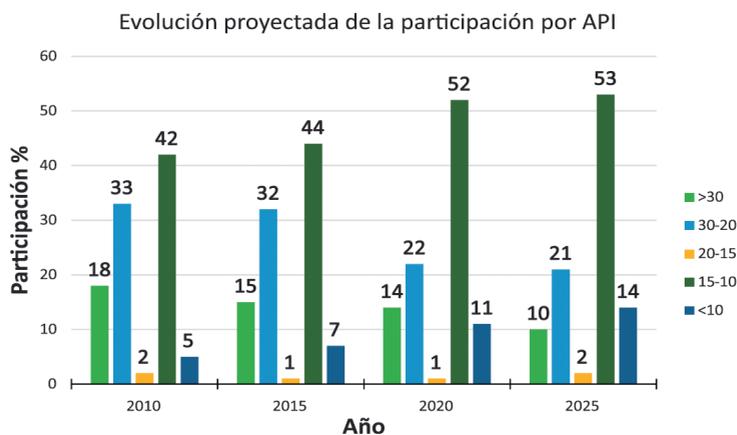


Figura 2. Proyección de la participación por API. Fuente: Molina (2015).

En el panorama nacional, la fig. 1, representa la participación de petróleo pesado y extrapesado en la producción de Colombia. En 2015, la producción colombiana fue de 367 millones de barriles; y, de acuerdo con Ecopetrol, la contribución del petróleo pesado y extrapesado a la producción del 2015 fue de 194 millones de barriles (53 %) (Molina, 2015) . La fig. 2, muestra la proyección de la participación de petróleo por °API en la producción petrolera en Colombia. Como se aprecia, al 2025; la participación de este será del 69%, esto ratifica que el futuro de la industria petrolera en Colombia y en el mundo, se moverá en el desarrollo de nuevas técnicas y tecnologías para la extracción de este tipo de hidrocarburos.

La recuperación primaria y secundaria en los yacimientos de petróleo extrapesado comúnmente suele ser muy baja, es decir, la cantidad de petróleo original in-situ recuperado por flujo natural, y por los mecanismos de levantamiento artificial o inyección de agua es poca (Cavanzo, Navarro, Ramírez, Niz & Rodríguez, 2016). Es usual que crudos pesados que se encuentren a una temperatura de 43 °C tengan viscosidades superiores a 2000 cP y que, al aumentar su temperatura a 104 °C, este haya reducido su viscosidad a solo 60 cP (Ahmed, 2012). Los métodos de recobro térmico (inyección de vapor y combustión in-situ) presentan un gran potencial en el mejoramiento de la recuperación de petróleo pesado y extrapesado, ya que aumentan la temperatura

del yacimiento al inyectar un fluido caliente que transfiere su energía térmica al petróleo y por ende reduce su viscosidad (Ahmed, 2012).

En el presente artículo, se abordará la acuatermolisis catalítica como método complementario a la técnica de inyección de vapor y se presenta el potencial que podría alcanzar en el auge del petróleo pesado y extrapesado. Se plantearán los conceptos básicos para comprender la Acuatermolisis Catalítica y se finaliza con la revisión de unos artículos donde se muestra la eficiencia técnica y tecnológica de la misma.

Marco teórico

El petróleo es una mezcla de constituyentes puros (hidrocarburos, orgánicos de heteroátomos y organometálicos) y compuestos indefinidos químicamente (resinas y asfaltenos) (Wauquier, 2004); la diferencia principal entre el petróleo pesado y extra pesado del petróleo liviano es la densidad y viscosidad; esa diferencia es producida por la composición: la relación de constituyentes puros y compuestos indefinidos químicamente, entre más constituyentes indefinidos químicamente tenga el petróleo mayor será su densidad. Esto también genera un fuerte incremento en la viscosidad del crudo.

En los últimos años la industria petrolera se ha enfocado en el desarrollo de nuevas técnicas que permitan la extracción de petróleo pesado y extrapesado. La inyección de vapor es una técnica térmica de recobro mejorado empleada en yacimientos de petróleo pesado y extrapesado (Alarcón y Cavanzo, 2013). El mecanismo principal de la inyección de vapor es la reducción de la viscosidad del crudo hasta de 33 veces debido a la transferencia de calor (Ahmed, 2012), esta reducción de la viscosidad afecta positivamente la relación de movilidad (movilidad del fluido desplazante sobre el desplazado) y como consecuencia se disminuye la saturación de aceite en el yacimiento (Mercado, 2008). Existen otros mecanismos que están presentes en la inyección de vapor (Ahmed, 2012), estos son:

- Expansión térmica e hinchamiento del aceite
- Destilación al vapor
- Empuje por gas en solución
- Desplazamiento miscible.

Además de los mecanismos expuestos, los compuestos orgánicos pueden sufrir cambios en su estructura molecular al inyectar vapor de agua al yacimiento. Roa (2014), y (Kapadia, Kallos & Gates, 2014), clasifican las reacciones de vapor de agua y compuestos orgánicos en rangos de altas temperaturas (>300°C) y bajas temperaturas (<300°C) (Villamarín, Cañas & Navarro, 2014).

A altas temperaturas se logran reacciones de “pirólisis” en la cual, la acción de calentar el crudo en ausencia de oxígeno hace que las moléculas más grandes principalmente resinas y asfaltenos se rompan y generen radicales de heteroátomos (S, N y O) y moléculas de menor tamaño (Murazan & Galadima, 2015); estas reacciones ocurren en presencia o no de agua (Roa, 2012). Se ha demostrado que, con el tiempo, los radicales de heteroátomos pueden sufrir reacciones de polimerización para producir moléculas más grandes, de esta manera, aumenta la viscosidad y densidad del crudo; este proceso es conocido como reversibilidad de la viscosidad y es adverso (Murazan & Galadima, 2015).

“Acuatermolisis” es el proceso de reacciones bajas temperaturas, el cual se define como la interacción química del vapor de agua y compuestos orgánicos del petróleo crudo en presencia de calor y ausencia de oxígeno, en el que se logra un cambio en la estructura molecular de los compuestos orgánicos (Castillo, 2017). Las reacciones de acuatermolisis son: pirólisis, hidrólisis, reacción del gas al agua (W.G.S.), hidrodesulfuración (HDS) (Murazan & Galadima, 2015); estas dos últimas consisten en la reducción del contenido de heteroátomos de oxígeno y azufre, donde se produce dióxido de carbono CO₂, monóxido de carbono CO, ácido sulfhídrico H₂S, hidrógeno H₂ e hidrocarburos livianos (Murazan & Galadima, 2015). Las reacciones se presentan en un intervalo de temperaturas entre 200°C y 300°C (Roa, 2012).

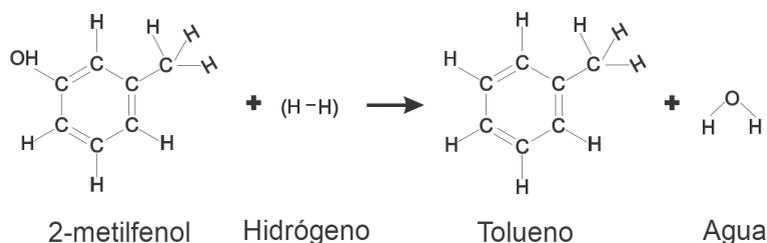


Figura 3. Sub-proceso de hidrodesoxigenación por reacciones de acuatermolisis catalítica (Adición de hidrógeno).
Fuente: Gonzales (2014).

Adicionar catalizadores puede mejorar la reacción de pirólisis al disminuir la energía de activación para romper los enlaces carbono-carbono C-C, carbono-azufre C-S, carbono-nitrógeno C-N y carbono-oxígeno C-O (Cañas, Ramírez & Navarro, 2014). Asimismo, en muchos casos se hace necesaria la implementación de agentes donadores de hidrógeno, cuyo fin es evitar la polimerización de los radicales libres producto de la pirólisis de resinas y asfaltenos, ya que, en ocasiones el agua no es suficiente para suplir la cantidad de hidrógeno necesario. La interacción de compuestos orgánicos y vapor de agua en presencia de catalizadores y minerales del yacimiento da como resultado el término

“acuatermolisis catalítica” (Murazan & Galadima, 2015). La acuatermolisis catalítica está compuesta por dos procesos: W.G.S. e hidrotratamiento, los cuales son llevados a cabo por las reacciones de: pirólisis, hidrólisis, W.G.S., (HDS), hidrodesulfuración (HDS), hidrodesnitrigenación (HDN) e hidrodesoxigenación (HDO), cuyos productos son dióxido de carbono CO_2 , monóxido de carbono CO , ácido sulfhídrico H_2S , hidrógeno H_2 e hidrocarburos livianos, amoniaco NH_3 y agua H_2O (Murazan & Galadima, 2015); las reacciones HDS, HDN e HDO hacen parte del proceso de hidrotratamiento (Garzón, Cañas & Navarro, 2012).

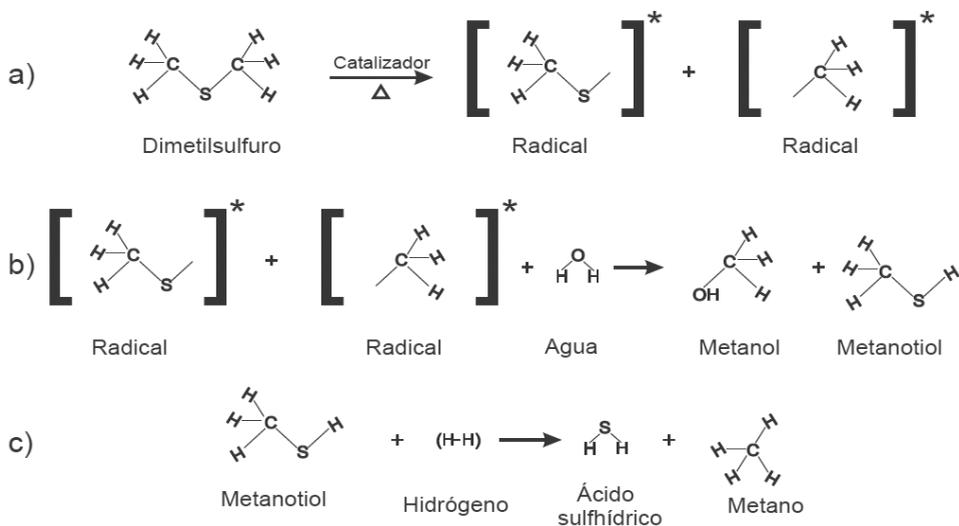


Figura 4. Sub-proceso de hidrodesulfuración por reacciones de acuatermolisis catalítica. a) pirólisis, b) hidrólisis e c) hidrodesulfuración. Fuente: Roa (2012).

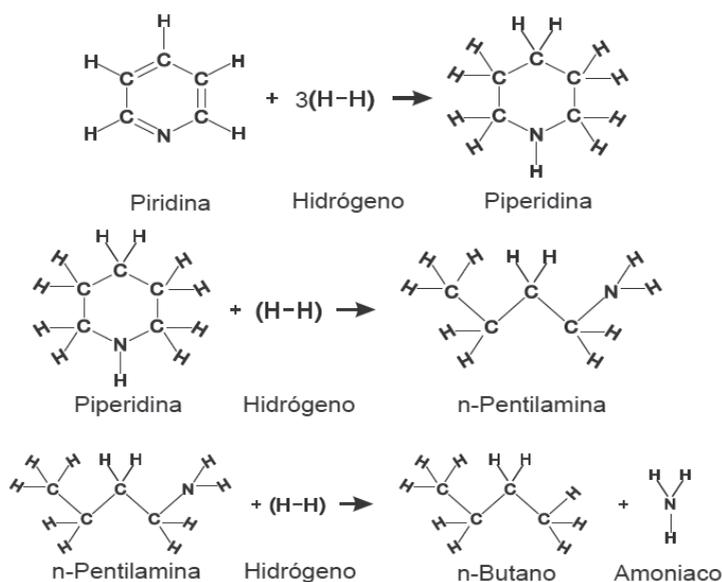


Figura 5. Sub-proceso de hidrodesnitrigenación por reacciones de acuatermolisis catalítica (adición de hidrógeno). Fuente: Valdevinito et al. (2010).

Las fig. 3, 4 y 5 representan los sub-procesos del hidrotatamiento, para cada heteroátomo presente en la molécula de asfalteno. A continuación, se enumeran las consecuencias de la implementación de acuatermolisis catalítica (Acevedo, 2010):

- Cambio estructural permanente del crudo tratado.
- Reducción del peso molecular promedio.
- Reducción de la viscosidad.
- Reducción del contenido de asfaltenos y resinas.
- Reducción del contenido de azufre, carbono, nitrógeno y metales.
- Incremento de hidrocarburos saturados y aromáticos.
- Aumento en la saturación de gases de ácido sulfhídrico, amoníaco y dióxido de carbono.

De la acuatermolisis el proceso de W.G.S. es el más importante, ya que en él se desoxigena las moléculas y se produce CO, H₂ y CO₂ (Acevedo, 2010). El H₂ y CO₂ se produce a partir de la reacción de CO y H₂O. La ecuación 1 muestra la reacción reversible de CO y H₂O, mientras la fig. 6 representa el proceso de W.G.S. El consumo del H₂ en otras etapas de la acuatermolisis (HDS, HDN e HDO), favorece la producción de más CO₂ y de más H₂ (Rojas, Cañas & Navarro, 2012). Por otra parte, la producción de H₂ puede verse afectada por la descarboxilación de minerales de CO₃⁻² (carbonatos), lo cual aumenta la concentración de CO₂ y genera que la reacción se desplace hacia la izquierda de la ecuación 1, reduciéndose la producción de CO₂ y H₂ (Roa, 2012). La fig. 7 muestra los procesos, subprocesos, reacciones y productos de la acuatermolisis catalítica.

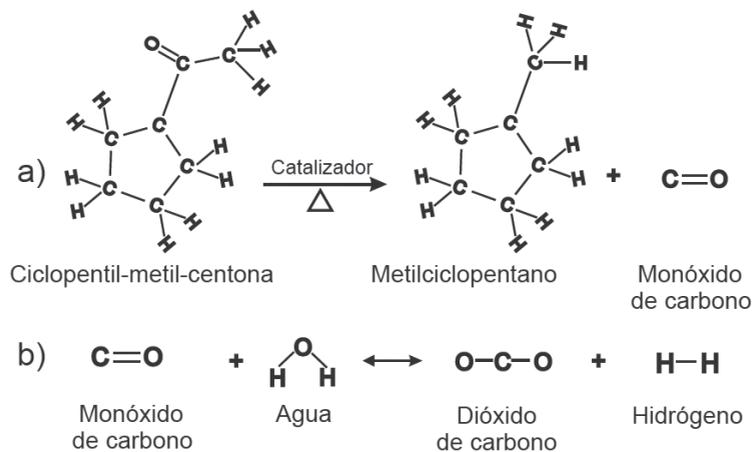
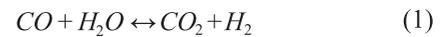


Figura 6. Proceso de W.G.S. a) pirólisis y b) W.G.S. Fuente: Acevedo (2010).

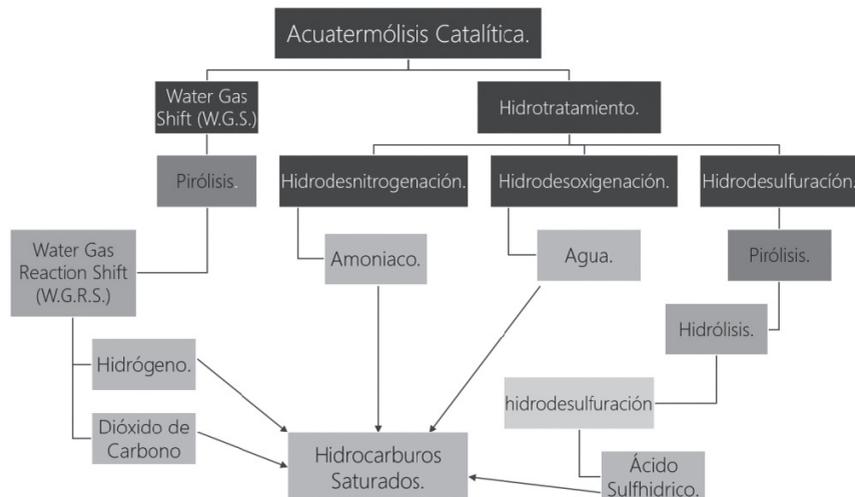


Figura 7. Síntesis de la acuatermolisis catalítica.

Aplicaciones del proceso

Como ya se ha mencionado, las reacciones de acuatermolisis catalítica se dan principalmente entre las resina, los asfaltenos, y el vapor de agua. El estudio titulado “Cambio de las propiedades de resinas y asfaltenos después de la acuatermolisis catalítica” (Yufeng, Shuyuan, Fuchen & Hang, 2006), busca confirmar dicha afirmación. Para ello se examina el efecto de cuatro catalizadores (dos solubles en agua y dos solubles en aceite) sobre las resinas o los asfaltenos, extraídas de petróleo proveniente de Liaohe (China), los cuales fueron separadas mediante cromatografía de adsorción líquido-sólido. Un análisis SARA realizado a este petróleo, muestra que su composición en peso de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos es de: 25.35%, 19.17%, 53.14% y 2.34% respectivamente. Para la experimentación se añadieron 5 gramos de asfaltenos o resinas a un reactor de acero inoxidable de 500 mL operado en lotes y equipado con agitador magnético. Se agregó 50 mL de ciclo-hexano como donador de hidrógeno. Para los catalizadores se tiene dos condiciones: la primera es utilizar un 0.1% en peso de catalizador soluble en aceite: nafteno de níquel NiN o nafteno de hierro FeN, y la segunda es agregar un 0.1% en peso de sulfato de níquel NiSO4 o sulfato ferroso FeSO4 como catalizador soluble en agua; posteriormente se añadió 500 mL de agua. Las condiciones de reacción fueron 48 horas a 280 °C; una vez terminado este tiempo de reacción se enfrió y los productos de petróleo y gas se recolectaron para posteriormente analizarlos.

El gas producido y la conversión de asfalteno o resina son calculadas mediante la ecuación 2 y 3:

$$\% Gas = \frac{Wasf.o.res.react - Wfas.acei.prod}{Wasf.o.res.react} * 100\% \quad (2)$$

Donde:

-Wasf.o.res.react.: es la cantidad de asfalteno o resina de reactivo.

-Wfas.acei.prod.: es la cantidad de fase aceite en los productos.

$$\% Con.rea = \frac{Wasf.o.res.reac}{Wasf.o.res.react} * 100\% \quad (3)$$

Donde:

-Wasf.o.reac.: es la cantidad de asfalteno o resina que reaccionó.

- Wasf.o.res.react.: es la cantidad de asfalteno o resina de reactivo.

Una vez realizado la acuatermolisis catalítica, se analizó el gas producido y el asfalteno o resina residual. La fig. 8 y 9 muestran la conversión de las muestras de asfaltenos (o resina) y la contribución de cada producto a dicha conversión. Los catalizadores solubles en aceite mostraron un mejor rendimiento que los solubles en agua. El orden del efecto en la conversión de mayor a menor es: FeN>NiN>FeSO4>NiSO4. Los asfaltenos se convirtieron en gas, saturados, aromáticos, resinas e insolubles en tolueno (coque), mientras que las resinas se convirtieron en gas, saturados, aromáticos, asfaltenos e insolubles en tolueno (coque).

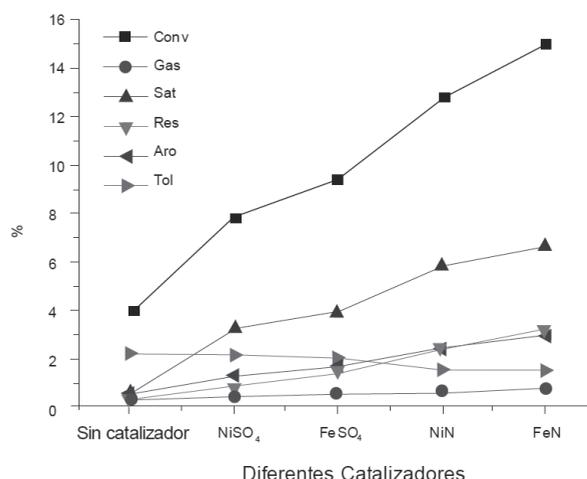


Figura 8. Conversión de asfaltenos y sus productos. Fuente: Yufeng (2006).

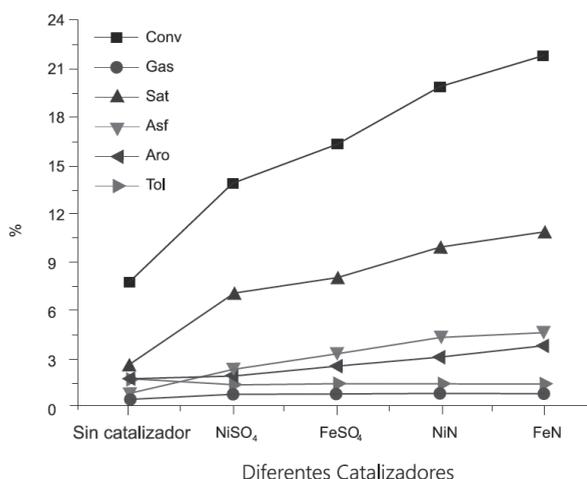


Figura 9. Conversión de resinas y sus productos. Fuente: Yufeng (2006).

La composición del gas obtenido después de realizada la acuatermolisis de asfaltenos y resinas con el uso o no de catalizadores es mostrada por las tablas 1 y 2; donde se evidencia un efecto positivo al implementar catalizadores

ya que aumentan la proporción de hidrógeno y livianos, esto se interpreta en el mejoramiento de los procesos de hidrotratamiento y de W.G.S.

Tabla 1. Composición de gas de asfaltenos en acuatermolisis (% v/v). Fuente: Yufeng (2006).

Catalizador	H ₂	CO	CO ₂	H ₂ S	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ +
Sin-Catali.	0	0	28.5	0.4	39.5	10.6	17.2	3.8
NiSO ₄	1.3	0.5	21.7	0.3	43.0	13.6	14.8	4.8
FeSO ₄	0.8	0.6	20.5	0.3	42.4	15.5	15.2	4.7
NiN	1.5	1.2	22.8	0.2	40.4	18.5	12.4	3.0
FeN	1.1	1.3	24.1	0.2	37.2	19.6	13.7	2.8

Tabla 2. Composición de gas de resinas de acuatermolisis (%v/v). Fuente: Yufeng (2006).

Catalizador	H ₂	CO	CO ₂	H ₂ S	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ +
Sin-Catali.	0	0	26.5	0.4	40.2	24.4	5.4	3.1
NiSO ₄	0.9	1.5	21.4	0.2	42.7	22.8	7.7	2.8
FeSO ₄	0.5	1.0	18.8	0.3	41.7	25.2	9.4	3.1
NiN	0.3	0.7	17.9	0.3	42.4	25.2	8.8	4.4
FeN	0.3	0.8	15.8	0.3	43.5	26.8	8.7	3.8

El análisis elemental de las resinas y asfaltenos, antes y después de la acuatermolisis con el catalizador FeN se presenta en la tabla 3. En ella se evidencia que para las resinas y los asfaltenos

la relación H/C, el contenido de oxígeno y azufre, disminuye como consecuencia de la des-alquilación e hidrotratamiento.

Tabla 3. Análisis elemental resinas y asfaltenos antes y después de la acuatermolisis con FeN. Fuente: Yufeng (2006).

Muestra	%C	%H	%O	%N	%S	H/C
Resina antes acuater.	85.25	10.45	2.41	1.04	0.85	1.47
Resina desp. acuater.	85.82	9.84	2.38	1.33	0.63	1.38
Asfalteno antes acuater.	86.31	9.05	2.33	0.96	1.35	1.26
Asfalteno desp. acuater.	87.16	8.62	2.11	1.04	1.07	1.19

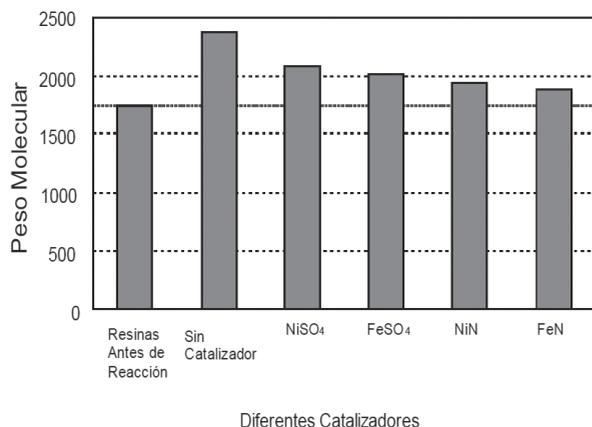


Figura 10. Peso molecular de las resinas antes y después de la acuatermolisis usando diferentes catalizadores. Fuente: Yufeng (2006).

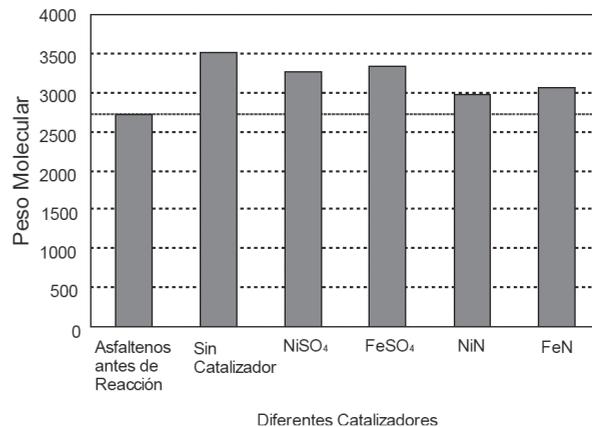


Figura 11. Peso molecular de los asfaltenos antes y después de la acuatermolisis usando diferentes catalizadores. Fuente: Yufeng (2006).

En las fig. 10 y 11 se muestran el peso molecular medio de las resinas y asfaltenos, antes y después de la acuatermólisis con y sin catalizador. Contrario a lo que se podría pensar, la des-alquilación aumentó el peso molecular en vez de disminuirlo. Esto ocurre debido a que es inevitable la reacción

de polimerización en el proceso. Sin embargo, como se observa, el uso de catalizador, mejora las reacciones de hidrogenación (hidrotratamiento) ya que disminuye el peso molecular comparado a si se usa solo vapor de agua sin catalizador.

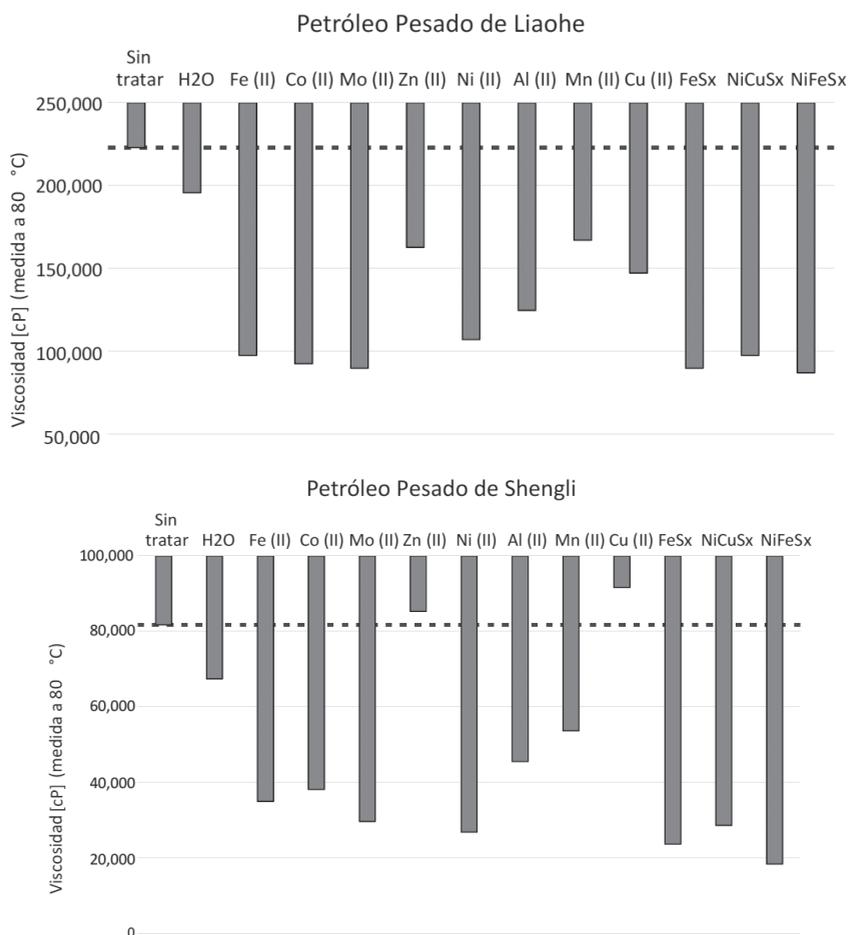


Figura 12. Efecto de las especies metálicas sobre la viscosidad del petróleo pesado de Liaohé y Shengli. Fuente: Jiang et al. (2005).

Tabla 4. Propiedades del petróleo pesado de Liaohé y Shengli, sin tratar y tratado. Fuente: Jiang et al. (2005).

Ítem de análisis	Petróleo pesado de Liaohé (%reducción)			Petróleo pesado de Shengli (%reducción)		
	Sin tratar	Fe (II)	Fe (II) + THN	Sin tratar	Fe (II)	Fe (II) + THN
Viscosidad [cP] (a 80 °C)	220000	96000 (56.36%)	28300 (87.14%)	84400	36200 (57.11%)	12000 (85.78%)
A. Elemental%p						
C	86.80	86.60	86.20	85.30	85.50	85.70
H	11.00	11.70	12.30	11.40	12.10	12.4
S	0.96	0.63	0.32	1.80	1.10	0.77
N	0.80	0.76	0.73	1.20	1.00	0.97
H/C	1.52	1.62	1.71	1.60	1.70	1.74
SARA, %p						
Saturados	17.40	21.60	24.30	21.80	27.60	29.10
Aromáticos	19.20	22.20	24.20	23.30	26.70	27.50
Resinas	43.90	40.80	38.20	39.40	35.80	33.60
Asfaltenos	19.50	15.40	13.30	15.50	10.90	9.80

La acuatermolisis catalítica ha tenido grandes avances de investigación en china; allí se han efectuado pruebas piloto en campos de la cuenca de Liaohe. El estudio titulado “In-situ Upgrading de Petróleo Pesado por tratamiento de Acuatermolisis Bajo Condiciones de Inyección de Vapor” (Jiang, Liu X, Liu & Zhong, 2005), busca determinar el efecto de catalizadores metálicos y donadores de hidrógeno comerciales y desarrollados por los autores, también el efecto del tiempo de reacción y la influencia de la temperatura en la acuatermolisis a condiciones de inyección de vapor en laboratorio y a escala piloto para dos crudos provenientes de: Liaohe Oilfield y Shengli Oilfield.

El primer experimento se llevó a cabo a una temperatura de 240 °C y un tiempo de reacción de 72 horas, con el objetivo determinar cuál de los catalizadores utilizados (11 especies) presenta una mayor reducción de la viscosidad (medida a 80 °C). Los resultados son mostrados en la fig. 12.

Todas Las especies metálicas a excepción del Zn (II) y Mn (II) redujeron la viscosidad de ambos crudos. Para los siguientes experimentos se utilizó el Fe (II) en solución acuosa de concentración 0.02 M y 0.04 M en la mezcla de aceite, ya que presentó una reducción de más de la mitad de la viscosidad tiene un menor costo. Las tablas 4 y 5, resumen las propiedades de las muestras antes y después del tratamiento con Fe (II) y el efecto sinérgico entre el Fe (II) y el donador de hidrógeno Tetralin (TNH).

Es evidente, en los resultados, que el catalizador de Fe (II) por sí solo genera cambios composicionales significativos en el crudo, pero existe una sinergia entre el catalizador de Fe (II) y el TNH que hace más eficiente el proceso y, por ende, mejora las propiedades del crudo, donde se disminuye la viscosidad, aumenta la concentración de hidrocarburos saturados y aromáticos, y disminuye la concentración de resinas y asfaltenos. Por ejemplo, el petróleo pesado de Liaohe después de la aplicación de Fe (II) y TNH en el proceso, se manifiesta que la concentración de hidrocarburos saturados y aromáticos pasó de 17,40% a 24,30% y 19,20% a 24,20%, respectivamente; lo cual indica que la cantidad de hidrocarburos saturados aumentó en un 40% y los hidrocarburos aromáticos en un 26%; por otra parte, la concentración de resinas y asfaltenos disminuyeron del 43.9% al 38.2% y del 19% al 13.3% respectivamente; es decir, la cantidad de resinas disminuyó en un 13% y de asfaltenos en un 30%; los componentes entre el C7 y el C14 inicialmente eran

del 48.33% pasaron a 66.77%, un aumento del 38%. Este cambio composicional origina que la viscosidad del crudo de Liaohe disminuya en un 87%.

La fig. 13, muestra que el tiempo óptimo de reacción es de 72 horas, ya que para tiempos superiores no habría un cambio considerable en la viscosidad. La fig. 14, presenta el efecto de la temperatura de reacción sobre el proceso de acuatermolisis con o sin catalizador y/o donador de hidrógeno en el petróleo pesado de Liaohe. En un proceso de inyección de vapor, la temperatura oscila entre 160 y 280 °C (Ahmed, 2012); y como era de esperarse la temperatura que mostró mayor reducción sobre la viscosidad del petróleo es de 260 °C. Esto se debe a que a mayor temperatura mejores condiciones habrá para las reacciones de pirolisis.

Tabla 5. Efecto del Fe (II) y Fe (II) + TNH en el petróleo pesado de Liaohe a 250 °C. Fuente: Jiang et al. (2005).

Componentes	Contenido, %p/p		
	Sin tratar	Fe (II)	Fe (II) + TNH
C7	2.83	3.63	4.64
C8	4.58	4.94	5.63
C9	4.61	5.78	6.65
C10	6.08	7.90	7.98
C11	6.22	8.21	9.52
C12	6.85	9.05	9.89
C13	8.11	11.13	12.66
C14	9.05	10.35	9.80
C15	7.2	6.84	7.05
C16	5.82	5.61	5.73
C17	3.67	3.60	3.14
C18	6.37	3.75	3.11
C19	3.71	2.57	2.20
C20	5.03	3.42	2.52
C21	4.30	2.93	2.32
C22	4.21	2.35	1.47
C23	2.59	1.52	1.23
C24	2.52	2.29	1.36
C25	2.20	2.22	1.56
C26	2.06	1.35	1.21
C27	1.29	0.56	0.33
C28	0.70	-	-

Una vez realizado el análisis de la acuatermolisis con catalizador y donador de hidrógeno se procede a realizar la aplicación en campo. En la tabla 6, se exponen los resultados de la aplicación en 20 pozos de Liaohe Oilfield los cuales fueron estimulados con vapor usando catalizador y donador de hidrógeno.

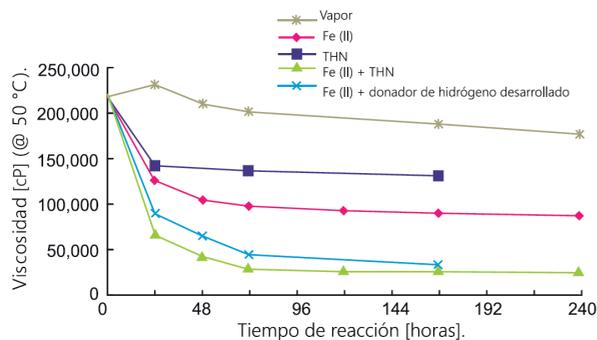


Figura 13. Efecto del tiempo de reacción en el petróleo pesado de Liaohe. Fuente: Jiang et al. (2005).

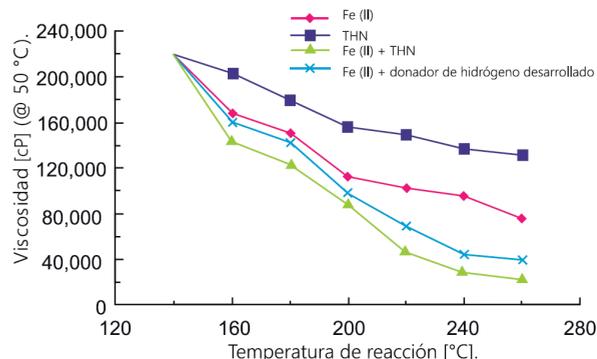


Figura 14. Efecto de la temperatura de reacción en el petróleo pesado de Liaohe. Fuente: Jiang et al. (2005).

El resultado de la aplicación del tratamiento de acuatermolisis catalítica desde la evaluación técnica y tecnológica fue bueno, ya que incrementó en 68344 barriles la producción, un promedio de 3417 barriles por pozo; además se evidencia que el estilo de inyección “en la corriente” (intercurrent) tiene mayor impacto en la producción que el prelavado (preflush), ya que el el estilo “en la corriente” incremento en promedio la producción en 123% mientras que para el prelavado este incremento fue del 33%. La tabla 7, muestra un análisis elemental y un análisis SARA realizado en el pozo número 9; los

resultados revelan que la cantidad de hidrocarburos saturados y aromáticos aumentaron en un 25% y 23%, respectivamente; mientras que las resinas y asfaltenos disminuyeron en un 8% y 28%, respectivamente; la relación hidrógeno-carbono paso de 1.41 a 1.73 y la viscosidad se redujo en un 80%. Estos valores fueron muy similares a los obtenidos en laboratorio a pesar de que en laboratorio se tiene mayor control de las variables como presión, temperatura, calidad del agua, volumen de agua por volumen de crudo, etc.

Tabla 6. Resultados evaluación de acuatermolisis catalítica en Liaohe Oilfield. Fuente: Jiang et al. (2005).

No. Pozo	Viscosidad a 50 °C, [cP]	Ciclo de inyección	Estilo de producción	Producción de petróleo, [Barril]	Producción incremental de petróleo, [Barril]	% incremental	Relación SOR		Relación de agua	
							Ciclo antes	Ciclo desp.	Ciclo antes	Ciclo desp.
1	81070	4	Prelavado	6104	378	7	1.27	2.07	2.26	1.06
2	112000	5	Prelavado	10784	1499	16	1.08	1.05	1.17	1.02
3	10860	3	Prelavado	3600	1371	62	3.29	3.09	6.94	1.17
4	98000	4	En la corriente	5984	3584	149	5.24	1.68	10.64	2.38
5	10470	4	En la corriente	9121	1405	18	3.18	1.88	3.24	1.14
6	10000	3	En la corriente	12657	5981	90	1.47	0.90	3.80	1.37
7	230000	5	Prelavado	9273	1715	23	2.50	1.22	6.06	0.52
8	330000	3	Prelavado	6774	2532	60	1.95	1.16	1.43	0.89
9	660000	3	En la corriente	5146	4428	617	12.20	2.42	7.04	3.66
10	359000	3	En la corriente	12856	4781	59	1.96	1.13	7.41	3.28
11	224820	3	En la corriente	14897	5801	64	2.37	0.63	4.41	1.80
12	399450	5	En la corriente	9637	4041	72	2.16	1.34	2.19	1.29
13	300000	4	En la corriente	13494	5677	73	2.13	0.98	4.22	1.75
14	320000	3	En la corriente	12058	4138	52	2.46	1.10	5.75	1.73
15	78400	5	En la corriente	4264	2819	195	7.25	3.25	1.83	2.54
16	4900	6	En la corriente	8330	5019	152	2.67	1.81	0.85	1.18
17	5290	6	En la corriente	5591	3023	118	2.87	2.52	1.17	1.20
18	4070	7	En la corriente	12369	5396	77	4.42	0.92	1.04	0.50
19	3400	5	En la corriente	7132	2986	72	3.14	1.75	1.01	1.87
20	4300	7	En la corriente	7543	1770	31	5.81	3.36	1.31	1.98

Tabla 7. Análisis de una muestra de crudo de Liaohé del pozo No 9. Fuente: Jiang et al. (2005).

Ítem analizado	Sin tratar	Tratado*
Viscosidad [cP] (50 °C)	660000	133000
Elemento de análisis, %p		
C	86.8	85.8
H	10.2	12.4
S	0.7	0.1
N	0.8	0.3
Análisis SARA, % p		
Saturados	17.4	21.8
Aromáticos	19.2	23.7
Resinas	43.9	40.4
Asfaltenos	19.5	14.1

*muestra cuando el pozo ha producido por 14 días.

Conclusiones

La industria petrolera mundial se mueve en la búsqueda de técnicas, tecnologías y en el estudio de procesos como la acuatermolisis catalítica que mejoran las propiedades del petróleo pesado y extrapesado in-situ. Este re direccionamiento se da por el agotamiento de las reservas de petróleo liviano y la gran cantidad de petróleo pesado y extrapesado.

Los procesos de W.G.S. e hidrotratamiento, abarcan las reacciones químicas de: pirolisis, hidrólisis, W.G.S.), hidrodesulfuración (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN) e hidrodesoxigenación (HDO), las cuales generan una reducción del tamaño de las moléculas, como consecuencia se aumenta la concentración de saturados, se disminuye la concentración de resinas y asfaltenos, y se mejoran las propiedades físicas: viscosidad y densidad del crudo.

La reacción más importante de la acuatermolisis catalítica es W.G.S., en la cual la reacción de CO y H₂O produce CO₂ y H₂. El CO₂ es un gas que si se encuentra a condiciones adecuadas de presión y temperatura puede solubilizarse en el petróleo, esto disminuye la viscosidad y, por tanto, hace más fácil su extracción. Por otra parte, el H₂ reacciona con los radicales producidos en la pirolisis, incrementando la relación H/C y mejorando la calidad del crudo.

Usar solo catalizador, mejora las propiedades del petróleo; por ejemplo, la viscosidad. También cambia la composición y la concentración de heteroátomos. A pesar de ello, emplear catalizador y donador de hidrógeno a la vez, presentan un efecto sinérgico notablemente superior a la implementación de catalizador, donador de hidrógeno o vapor de agua en la acuatermolisis juntos o por separado.

La disminución de la concentración de H₂S en el gas proveniente del proceso de acuatermolisis en las resinas y asfaltenos cuando se usa o no se usa catalizador, es consecuencia del aumento de la concentración de H₂, CO, CH₄, C₂H₆, C₂H₄ y otros hidrocarburos livianos. El hecho que la concentración de H₂S disminuya, no significa que el volumen producido sea menor; de hecho, la producción de gas se duplica con el uso de catalizador, por ende, a pesar de que la concentración de H₂S disminuya, la cantidad H₂S aumenta con el uso del catalizador lo que se interpreta como mejora en el hidrotratamiento.

El aumento de la concentración de H₂ y CO se debe a que el uso del catalizador favorece las condiciones para la reacción de W.G.S.; mientras que la razón por la cual se incrementa de la concentración de CH₄, C₂H₆, C₂H₄ en el gas, y saturados y aromáticos en la fase oleosa, se fundamenta en el hecho que el catalizador promueve el proceso de hidrotratamiento y las reacciones de desalquilación.

La relación hidrógeno-carbono de las resinas y los asfaltenos disminuyó después de la aplicación de la acuatermolisis catalítica, debido a que con la desalquilación se eliminan los componentes de mayor saturación presentes en las moléculas.

A pesar de que la reacción de desalquilación en el proceso debería disminuir el peso molecular, se muestra un fenómeno adverso en las resinas y asfaltenos producto de estas reacciones; ya que es inevitable la polimerización en la acuatermolisis, en especial cuando no se usa catalizador; a pesar de ello, utilizar catalizadores mejora las reacciones de W.G.S. y de donación de hidrógeno (hidrotratamiento) de tal manera que mitiga la polimerización y así el incremento abrupto del peso molecular.

La acuatermolisis catalítica muestra que su aplicación a escala de campo produce efectos similares en las propiedades del crudo a las obtenidas en laboratorio; por ejemplo la reducción de la viscosidad aproximadamente en laboratorio alcanzó el 90% y en campo el 80%; esto a pesar que, en laboratorio se pueda mantener un mayor control de las condiciones y las variables que actúan sobre el proceso.

En la inyección cíclica de vapor, utilizar catalizadores mejoró las condiciones para que reaccione el vapor de agua, donador de hidrógeno y compuestos organosulfurados; esto es evidenciado por la producción de H₂S, también fue exitosa, ya que incrementó la producción de petróleo hasta un 600% en el petróleo de Liaohé Oilfield.

Agradecimientos

Al grupo de investigación de Recobro Mejorado (GRM-UIS) por ser parte fundamental de mi desarrollo científico e investigativo. Jorge Anderson Arboleda Lamus.

Referencias

- Acevedo, L. (2010). Desarrollo de la Ingeniería Conceptual para la Aquathermolysis como Proceso para Mejoramiento de Crudo Pesado. Biblioteca Universidad Industrial de Santander (UIS) Proyecto de grado.
- Alarcón, L. y Cavanzo, E. (2013). Estudio Experimental de un Proceso de Inyección Continua de Vapor en el Equipo de Desplazamiento Radial (E.D.R.) con Medios Porosos Homogéneos. Grupo de Investigación Recobro Mejorado. Biblioteca Universidad Industrial de Santander (UIS) Proyecto de grado.
- Alboudwarej, H., Felix, J. & Taylor, S. (2006), La Importancia del Petróleo Pesado. published by Schlumberger, 38-59.
- Cañas, M. C. R., Ramirez, H. B., & Navarro, S. F. M. (2014). Cinética de procesos de combustión in situ: Una discusión de los modelos cinéticos. Fuentes: El reventón energético, 12(1), 1.
- Castillo, A. (2017). Estudio de la Producción de H₂S para un Crudo Pesado Candidato a Inyección Continua de Vapor Mediante Caracterización Cuantitativa y Análisis Termodinámico de Compuestos Azufrados. Grupo de Investigación Recobro Mejorado. Biblioteca Universidad Industrial de Santander (UIS) Proyecto de grado.
- Cavanzo, E. A., Navarro, S. F. M., Ramirez, H. B., Niz, E., & Rodríguez, A. O. (2016). Combustión in situ húmeda: alternativa para el recobro mejorado en Colombia. Fuentes: El reventón energético, 14(1), 5-18.
- Garzon, A. J. Y., Cañas, M. C. R., & Navarro, S. F. M. (2012). Reacción y difusión: Dos factores claves en la técnica de combustión in situ. Fuentes: El reventón energético, 10(2), 5.
- Gonzalez, C. (2014). Hidrodesoxigenación de Compuestos Aromáticos Oxigenados Sobre Catalizadores de Metal Precioso Soportado. Biblioteca Universidad de Oviedo. Tesis Doctoral.
- Jiang, S., Liu, X., Liu, Y. & Zhong, L. (2005). In situ Upgrading Heavy Oil by Aquathermolytic Treatment Under Steam Injection Conditions. Society of Petroleum Engineers Inc. SPE 91973.
- Kapadia, P., Kallos, M. & Gates, I. (2014). A review of pyrolysis, aquathermolysis, and oxidation of Athabasca bitumen. Department of Chemical and petroleum engineering. . ELSEVIER, Fuel Processing Technology 131 , 270-289.
- Mercado, D. (2008). Modelo Analítico para Predecir el Comportamiento de la Inyección Continua de Vapor en Yacimientos Estratificados de Crudo Pesado. Grupo de Investigación RECOBRO MEJORADO. Biblioteca Universidad Industrial de Santander (UIS) Proyecto de grado.
- Molina, A. (2015). Gráfico de la Semana de Campetrol La Era de Los Crudos Pesados en Colombia. Campetrol. Inteligencia Petrolera.. Recuperado de <http://bit.ly/2uscyVr>
- Muraza, O. Y Galadima, A. (2015). Aquathermolysis of heavy oil: A review and perspective on catalyst development. . Department of Chemical and petroleum engineering. ELSEVIER, Fuel 157, 219-231.
- Roa, L. (2012). Steam- Aqua Catalytic Upgrading of Bitumen at near In Situ Production Conditions. THESIS University of Calgary , Canada.
- Rojas, J. F. F., Cañas, M. C. R., & Navarro, S. F. M. (2012). Combustión in situ: Un estudio de reactores para representarla. Fuentes: El reventón energético, 10(2), 3.
- Valdevenito, F. García, R., Escalona, N., Gillambias, F., Rasmussen, S. Y López, A. (2010), NiMo Synergism Via Hydrogen Spillover, in Pyridine Hydrodenitrogenation.. ELSEVIER, Catalysis Communications 11, 1154-1156.
- Villamarin, A. M. C., Cañas, M. C. R., & Navarro, S. F. M. (2014). Modelado de procesos de combustion in situ. Fuentes: El reventón energético, 12(1), 5.
- Wauquier, J. (2004). El refinado del petróleo. Instituto Francés del Petróleo. Instituto superior de la energía (ISE).

19. Yufeng, Y., Shuyuan, L., Fuchen, D. & Hang, Y. (2009). Change of asphaltene and resin properties after catalytic aquathermolysis. *Pet. Sci.*6:194-200.

Tabla de conversión de unidades

Cantidad	Nombre	Símbolo	Valor en S.I.U.
Longitud	Pie	ft	30.48E-2 m
	Pulgada	in	2.54E-2 m
Presión	Libra por pulgada cuadrada	psi	6894.76 kg/m*s ²
Área	Acre	ac	4046.86 m ²
	Pie cuadrado	ft ²	9.290E-2 m ²
Volumen	Barril	Bbl	119.24 m ³
	Galón	gal	3.78E-3 m ³
Masa	Libra	Lb	453.59E-3 Kg
Temperatura	Fahrenheit	°F	5*(°F-32)/9 °C

Recepción: 15 de enero de 2018

Aceptación: 30 de marzo de 2018